УДК 541.182.6

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИОННОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА АГРЕГАТИВНУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОДИСПЕРСНОГО β-СИАЛОНА

Е. Н. Волнянко, В. А. Смуругов, С. Ф. Ермаков

Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси, г. Гомель

Изучена агрегативная и седиментационная устойчивость лиозолей нанодисперсного β-сиалона, модифицированного ПАВ различной химической природы. В качестве статистической характеристики, определяющей межфазные взаимодействия дисперсной системы, предложено использовать коэффициент агрегации. Измерены и проанализированы изотермы поверхностного заряда ультрадисперсных частиц до и после адсорбционного модифицирования. Сопоставление полученных данных позволило сделать выводы о механизме влияния модифицирующих ПАВ на межчастичное взаимодействие β-сиалона, установить концентрации и ионоактивность ПАВ, необходимые для перехода лиозолей β-сиалона в область агрегативной устойчивости, получить седиментационно и агрегативно устойчивые дисперсные системы.

ВВЕДЕНИЕ

Уникальные свойства нанодисперсных частиц открывают исключительные по своему значению перспективы их применения, что определяет значительный рост интереса к таким материалам как со стороны прикладной, так и фундаментальной науки. Анализ физико-химических свойств диспергированных систем сопряжен с большими трудностями, связанными с возникновением так называемых размерных эффектов, обусловленных как аномальностью характеристик отдельных малых частиц, так и взаимодействий между ними. Существенные изменения свойств происходят при уменьшении размеров ультрадисперсных порошков до 10^3 Å, когда частицы начинают проявлять признаки, характерные для макромолекул. Проблемы, возникающие из-за промежуточного положения, которое занимают нанодисперсные частицы между молекулами (атомами, ионами) и макроскопическими телами, решаются благодаря методам, используемым в коллоидной химии. Занимая пограничное положение между химией и физикой, коллоидная химия обладает преимуществом использования различных подходов при изучении нанодисперсных систем и эффективном применении характерных методологий в нанотехнологии [1—4].

Данная работа посвящена изучению поверхностных свойств нанодисперсных частиц β-сиалона ($d \approx 50$ нм), применяемого в качестве наполнителя при изготовлении нового поколения композиционных материалов, в частности — наполненных смазочных композиций. Частицы β-сиалона обладают избыточной поверхностной энергией и, стремясь уменьшить ее, самопроизвольно агрегируют, затрудняя формирование заданной структуры и прогнозирование эксплуатационных свойств создаваемых высокоэффективных материалов. Одним из наиболее эффективных способов, позволяющих изменить свойства поверхности нанодисперсных порошков, является адсорбционное модифицирование поверхности частиц. Использование в качестве модификатора поверхностно-активных веществ (ПАВ) различной химической природы позволяет регулировать поверхностную энергию нанодисперсного наполнителя, предотвратить возникновение коагуляционных контактов между частицами, разрушить агрегаты в исходных порошках.

В связи с этим, цель работы заключается в изучении поверхностных свойств и межчастичного взаимодействия β-сиалона под влиянием адсорбционного модифицирования ПАВ различной химической природы. Получение седиментационно и агрегативно устойчивых лиозолей β-сиалона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

МАТЕРИАЛЫ

В качестве объекта исследования был использован порошок β-сиалона, представляющий собой твердый раствор Al_2O_3 и AlN в β-Si_3N_4 с общей формулой $Si_{6-x}Al_xO_xN_{8x}$ (где $x = 0{,}8 \div 4{,}2$), полученный плазмохимическим методом [5].

В качестве модификаторов использовали водные растворы ПАВ:

© Волнянко Е. Н., Смуругов В. А., Ермаков С. Ф., 2007

Таблица 1

Характеристики нанодисперсного β-сиалона, полученного плазмохимическим синтезом

Ультрадисперсные частицы	Средний размер частиц, нм	Удельная поверхность, $м^2/г$	Элементный состав, %	Фазовый состав	Плотность, $г/см^3$	Форма частиц
β-сиалон $Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x}$ $x = 0,8—4,2$	50	40 ± 5	44,5 ± 1,5 Si 14,5 ± 1,0 Al 9,5 ± 1,5 O 30,5 ± 1,5 N	β-сиалон, Si_3N_4 (следы)	3,10	Округленная, близкая к сферической

• поливиниловый спирт — неионогенное высокомолекулярное (Н(ВМ)ПАВ);

• препарат ОП-7 (моноалкилфениловый эфир полиэтиленгликоля на основе полимердистиллята) — неионогенное низкомолекулярное (Н(НМ)ПАВ).

• ацетат натрия — анионное (АПАВ);

• эмульфор (эфир олеиновой кислоты и триэтаноламина) — катионное (КПАВ) [6].

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Модифицирование β-сиалона осуществляли ультразвуковым диспергированием навески порошка в водных растворах ПАВ при частоте 15 кГц в течение 3 минут с применением ультразвукового диспергатора УЗДН-1.

Для оценки агрегативной стабильности дисперсной системы и диспергирующей способности ПАВ был применен седиментационный метод, предложенный в [7] и основанный на измерении объема осадка, выпадающего в течение заданного промежутка времени. Седиментацию наблюдали в градуированной пробирке с притертой пробкой, установленной в штативе строго вертикально. Объем лиозоля (навеска 0,04 г β-сиалона, диспергированного в водном растворе ПАВ) составлял 5 мл. Визуально определяли объем осадка и фиксировали время его образования. Каждый эксперимент повторяли три раза, полученные результаты усреднялись. Степень седиментационной устойчивости лиозоля характеризовали значением объема предельного осадка (постоянный во времени объем седиментировавших частиц), агрегативную стабильность дисперсной системы — кинетикой увеличения седиментационных осадков.

Коэффициент агрегации частиц (K_a) определяли как тангенс угла наклона зависимости изменения оптической плотности (ΔD) от концентрации твердой фазы. Концентрацию ПАВ задавали как начальное условие эксперимента. Величину D определяли на фотоэлектрическом микроколориметре МКМФ-1. Значение Ка в каждом случае рассчитывали на основании трех экспериментов.

ζ-потенциал поверхности нанодисперсного β-сиалона определяли методом микроэлектрофореза на установке закрытого типа, предложенной в [8] с размером кюветы 40 × 20 × 2 мм. В кювету устанавливали платиновые электроды, имеющие размер, эквивалентный площади поперечного сечения ячейки. Наблюдали микроагрегаты, размером 0,1—1 мкм, помещая кювету на предметный столик микроскопа МБИ-1. Измерения скорости перемещения частиц осуществляли на стационарном уровне (на глубине 0,21h, отсчитываемой от верхней плоскости при помощи микрометрического индикатора). Имел место некоторый разброс в подвижностях различных частиц. В связи с чем каждое значение электрофоретической подвижности было получено усреднением результатов 10—15 параллельных опытов. ζ-потенциал вычисляли по формуле Смолуховского:

$$\zeta = 4\pi\eta v/\varepsilon E,$$

где $E = i/æS$, ε и η — диэлектрическая проницаемость и вязкость среды соответственно, E — напряженность электрического поля, v — линейная электрофоретическая скорость частиц, i — сила тока, $æ$ — удельная электропроводность дисперсионной среды, S — площадь поперечного сечения измерительной ячейки.

Необходимо заметить, что при использовании электрофоретического метода определения ζ-потенциала следует учитывать недостатки используемого в расчетах выше приведенного уравнения, которое справедливо для однородных сферических частиц и не учитывает эффект внутриагрегатного электроосмотического переноса, релаксационный эффект, связанный с нарушением симметрии диффузного слоя вокруг частиц при движении фаз в противоположных направлениях и другие факторы. Однако в данном случае при постоянстве условий проведения

экспериментов, одинаковых внешних воздействиях, исследовались микрообъекты, морфология и структура которых достаточно однородны, что обуславливает справедливость пренебрежения этими факторами. Введение соответствующих поправок не может существенным образом влиять на основные выводы, тем более что проведенные измерения носят сравнительный характер [9].

Исследование нанодисперсных частиц β-сиалона, модифицированных ПАВ, проводилось методом растровой электронной микроскопии на электронном микроскопе JSM-50A («JEOL», Япония). Образцы для электронномикроскопических исследований готовили высушиванием лиозолей на стеклянной подложке при температуре 60 °С на воздухе в отсутствии света, выдерживая при повышенной температуре до постоянной массы. С целью получения токопроводящей поверхности на образец напыляли золотой слой. Дополнительное контрастирование не проводили, поэтому весь контраст на образце обусловлен модифицированными частицами β-сиалона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При модифицировании частиц растворами ПАВ независимо от их ионоактивности и химической природы были получены пространственно-однородные дисперсные системы с редиспергированной дисперсной фазой равномерно распределенной по объему системы. Дальнейшее наблюдение показало, что в некоторый момент времени начинается седиментация, сопровождающаяся коагуляцией и усилением агрегативных процессов, характерной чертой которых является многостадийность, включающая, во-первых, рост малых агрегатов, во-вторых, формирование крупных. Первая стадия происходит в броуновском режиме за счет слипания частиц. Вторая стадия — в инерционном за счет столкновения и слипания агрегатов между собой, а также за счет захвата мелких частиц [10]. При этом мелкая фракция остается некоторое время во взвешенном состоянии. Визуальное наблюдение позволило установить различный характер седиментации β-сиалона в растворах ПАВ.

Таблица 2

Предельные объемы осадков при седиментации β-сиалона в водных растворах ПАВ

Дисперсионная среда	Объем предельного осадка (1%-р-р ПАВ), мл	Время получения осадка
Дистиллированная вода	0,40	6 ч.
Раствор АПАВ	0,41	1ч.
Раствор Н(НП)ПАВ	0,38	40 мин.
Раствор Н(ВМ)ПАВ	0,30	3 ч.
Раствор КПАВ	0,26	30 мин.

Таблица 2 и рисунок 1 суммируют количественные различия седиментации дисперсных сис-

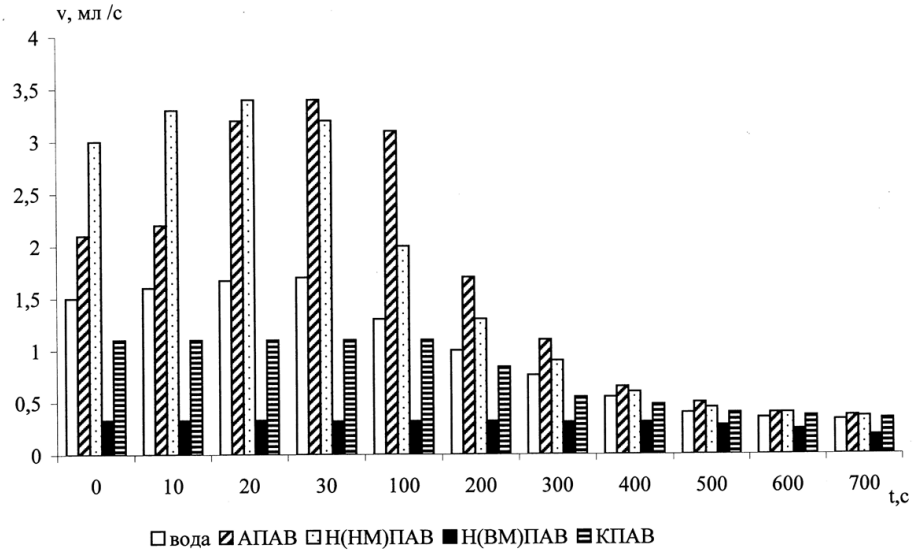

Рис. 1. Скорость накопления седиментационных осадков β-сиалона в 1% растворах ПАВ

тем. Представленные значения объемов предельных осадков, отражают степень седиментационной устойчивости, которая повышается в ряду при использовании следующих дисперсионных сред АПАВ < вода < Н(НМ)ПАВ < Н(ВМ)ПАВ < КПАВ. Данный факт свидетельствует о том, что накопление осадка определяется ионоактивностью используемого ПАВ. Быстрое разделение фаз, образование прозрачного верхнего слоя имело место для дисперсных систем, где в качестве дисперсионной среды использовали АПАВ, воду, Н(НМ)ПАВ. Использование Н(ВМ) ПАВ и КПАВ вызывает значительное увеличение седиментационной устойчивости лиозолей β-сиалона.

Изучение кинетики седиментации позволило определить наиболее агрегативно устойчивые системы. Установлено, что кинетические зависимости имеют как монотонный характер, так и экстремальный (рис. 1). Н(НМ)ПАВ и АПАВ обладают низкой диспергирующей способностью, т.к. скорость седиментации велика и имеет ярко выраженный максимум в начальный период. Это свидетельствует об активизации коагуляционного процесса, образовании агрегатов β-сиалона, их укрупнении и дальнейшей сверхбыстрой седиментации с последующим ее монотонным снижением. Использование КПАВ и Н(ВМ)ПАВ вызывают увеличение агрегативной устойчивости лиозолей β-сиалона, обеспечивая стабилизацию кинетики накопления седиментационных осадков на уровне, близком к нулю в начальный период времени при одновременном уменьшении объема предельных осадков.

Как известно, агрегативная устойчивость дисперсных систем определяется свойствами поверхности или поверхностного слоя на границе дисперсной фазы и дисперсионной среды, т. е. определяется поверхностной энергией или силами, действующими между частицами в поверхностных слоях. Однако полученные дисперсные системы являются статистическими системами, парное взаимодействие частиц не может полностью охарактеризовать их свойства. Поэтому при изучении агрегативной устойчивости дисперсной системы следует учитывать ее статистические аспекты. Процессы взаимодействия множества частиц одинакового размера удобно характеризовать коэффициентом агрегации. На рис. 2 представлена зависимость коэффициента агрегации β-сиалона от концентрации ПАВ. Установлено, что модифициирование поверхности β-сиалона происходит при малых концентрациях ПАВ (ниже ККМ). Увеличение количества ПАВ более 0,05 мас.% не оказывает значительного влияния на межчастичные взаимодействия и, как следствие, на коэффициент агрегации. Добавки АПАВ и Н(НМ)ПАВ оказывают незначительное влияние на взаимодействие частиц β-сиалона, особенно при увеличении количества порошка. Присутствие Н(ВМ)ПАВ, напротив, приводит к интенсификации межчастичных взаимодействий и агрегации ультрадисперсных частиц. Наилучшей диспергирующей способностью обладает КПАВ, благодаря которому коэффициент агрегации значительно снижается с увеличением концентрации ПАВ, а также с увеличением количества порошка. Установлено, что оптимальная концентрация модифицирующего ПАВ для реализации эффекта диспергирования агрегатов является 0,02—0,05 % при наличии порошка в дисперсной системе ≤ 0,1 %.

Проведенные исследования не позволяют полностью охарактеризовать явления, происходящие на границе раздела фаз. Широко развиты представления, согласно которым агрегативная устойчивость дисперсных систем, стабилизированных адсорбированными на поверхности частиц слоями ПАВ, связана со структурой двойного электрического слоя. Обычно потенциал диффузной части двойного электрического слоя принимают равным электрокинетическому потенциалу. Известно [11], что в водной среде частицы Al_2O_3 имеют заряд

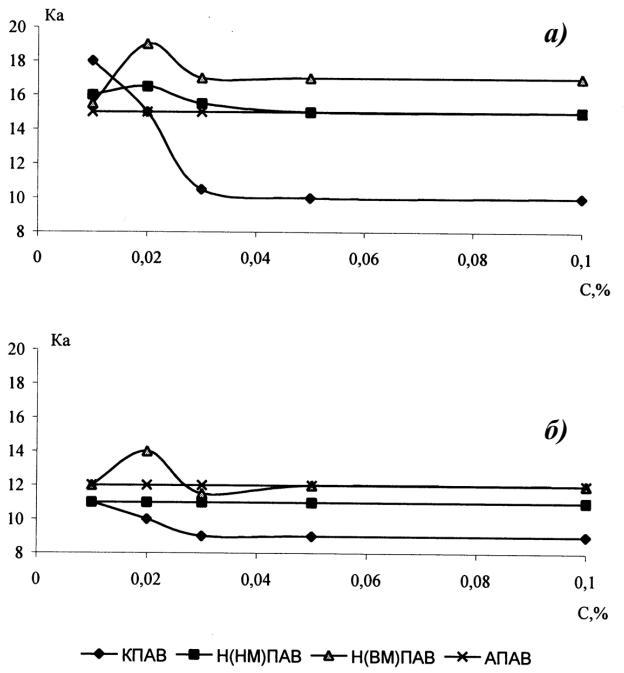

Рис. 2. Зависимость коэффициента агрегации β-сиалона (*а* — 0,02 %, *б* — 0,1%) от концентрации ПАВ

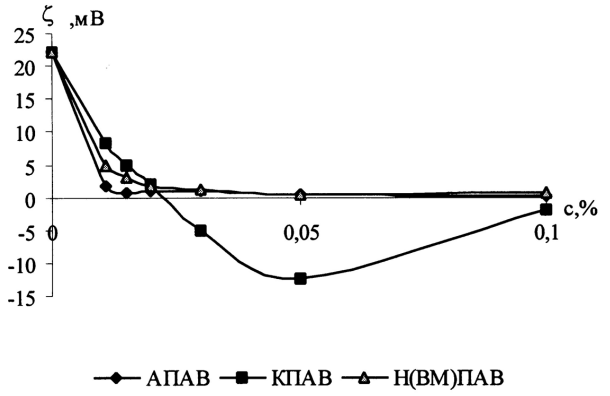

Рис. 3. Зависимость электрокинетического потенциала от концентрации используемого ПАВ

+51,4 мВ, а Si_3N_4 –40,1 мВ. Интересно поведение твердого раствора этих составляющих, которые являются основными компонентами β-сиалона при незначительном содержании других элементов.

Экспериментально было установлено, что β-сиалон в водной среде имеет положительный заряд, равный 22,0 мВ. Полученные результаты свидетельствуют, что наиболее сильное влияние ПАВ проявляется в области низких его концентраций (до 0,1%), когда наблюдается резкое падение ζ-потенциала. Причем перезарядка поверхности β-сиалона происходит только при использовании КПАВ. Положительно заряженная поверхность β-сиалона в водной среде меняет знак на противоположный, при этом абсолютное значение ζ-потенциала снижается. При использовании Н(ВМ)ПАВ и АПАВ значение ζ-потенциала ультрадисперсных частиц значительно уменьшается. Однако с увеличением концентрации ПАВ знак не изменяется.

Такой характер изменения ζ-потенциала связан, вероятно, с тем, что адсорбция на β-сиалоне носит специфический характер. Как известно, поверхность ионных кристаллов имеет большое сродство к соединениям, молекулы которых обладают дипольными моментами. В воде, например, оксиды элементов обычно покрыты гидроксильными группами, способными образовывать водородные связи. В связи с чем их поверхности сильно взаимодействуют с водой, образуя гидратные слои [9]. Вероятно по этой же причине при использовании КПАВ его молекулы обволакивают гидратированные частицы β-сиалона, блокируя их двойные электрические слои, одновременно формируя свой собственный диффузный слой, менее подвижный по сравнению с исходным. Положительно заряженные частицы β-сиалона не притягивают ионы противоположного знака из раствора, а диффузную часть двойного электрического слоя (потенциал которого обычно принимают равным ζ-потенциалу) формируют анионы. Таким образом, использование в качестве модификатора поверхности β-сиалона КПАВ позволяет снизить межфазное взаимодействие в системе, уменьшая поверхностную энергию ультрадисперсного наполнителя, предотвратить возникновение коагуляционных контактов между частицами, диспергировать β-сиалон и получить седиментационно и агрегативно устойчивую дисперсную систему.

Зависимости электрокинетического потенциала β-сиалона в среде АПАВ и Н(ВМ)ПАВ близки. Однако, учитывая различный характер седиментации β-сиалона в этих растворах, можно предполагать различный механизм взаимодействия нанодисперсного порошка и дисперсионных сред. При увеличении концентрации АПАВ ζ-потенциал стремится к нулю. Вероятно, ионы натрия проникают в плотную часть двойного электрического слоя [12], оставшиеся анионы компенсируются за счет высвобождаемых ионов водорода. В результате чего диффузная часть двойного электрического слоя не формируется, а заряд в плоскости Гельмгольца близок к нулю. С изложенной точки зрения становится ясным процесс образования агрегатов β-сиалона в среде АПАВ и седиментации этой дисперсной системы по типу агрегативно неустойчивой.

При использовании Н(ВМ)ПАВ следует учитывать известный факт [13], что при концентрациях ПАВ выше ККМ механизм адсорбции Н(ВМ)ПАВ на границе раздела фаз заключается в образовании прочного и стабильного полимерного адсорбционного слоя с гелеобразной сетчатой структурой. Причем, полимерный адсорбционный слой имеет большую толщину и не все входящие в него макромолекулы контактируют с границей раздела фаз, поверхностная концентрация элементарных звеньев (для макромолекул различной величины это сегменты), контактирующих с границей раздела и определяющих эффект понижения межфазного натяжения отличается от поверхностной концентрации макромолекул, находящихся в межфазном адсорбционном слое. Длинные и гибкие цепи макромолекул Н(ВМ)ПАВ препятствуют столкновениям редиспергированного ультразвуком ультрадисперсного β-сиалона, его тепловому движению, что противодействует агрегированию порошка. При незначительных концентрациях Н(ВМ)ПАВ снижается действие структурно-механического и гид-

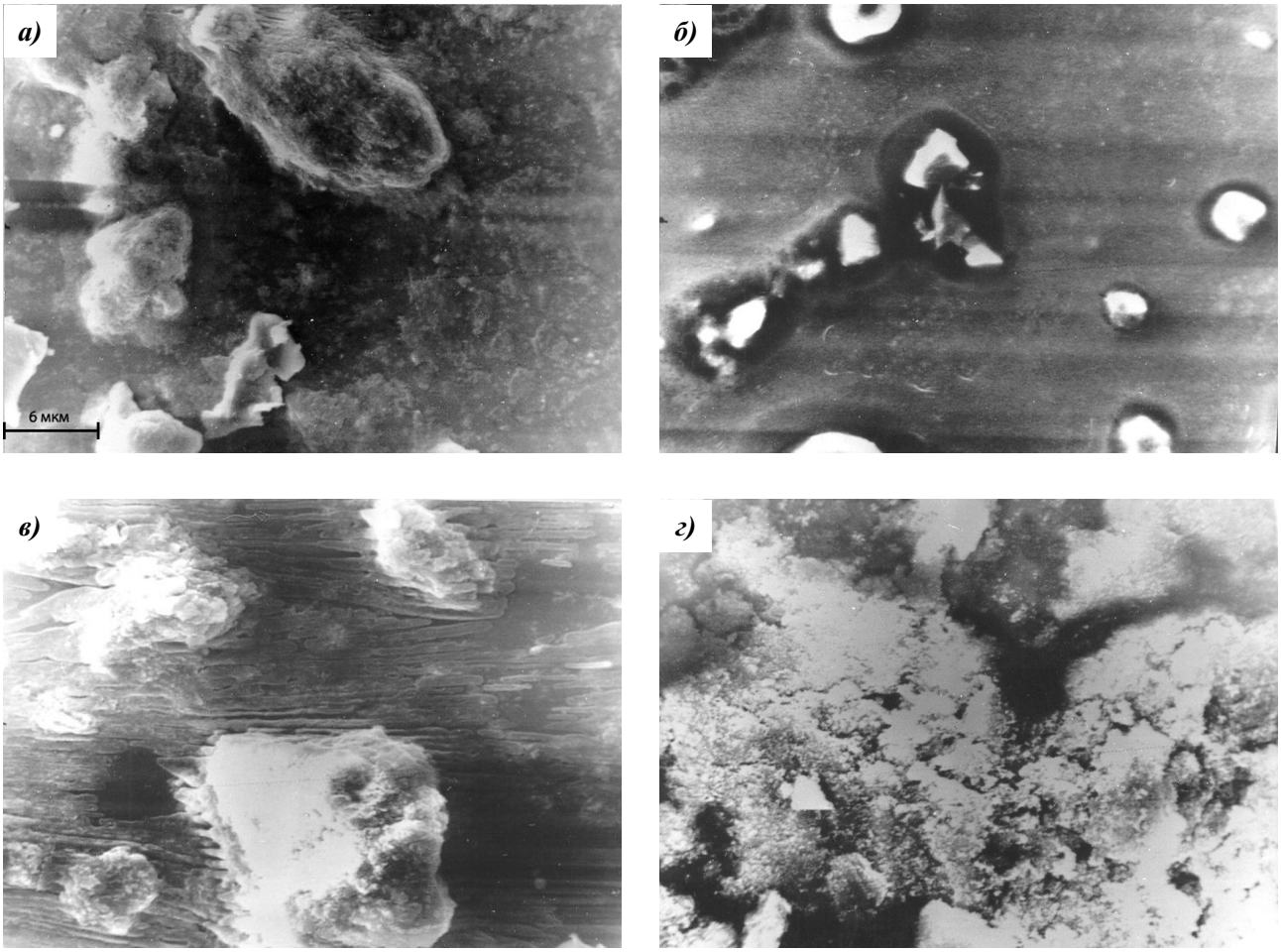

Рис. 4. Электронно-микроскопические фотографии частиц β-сиалона, диспергированных в дистиллированной воде (*а*), в водных (1 %) растворах АПАВ (*б*), Н(ВМ)ПАВ (*в*), КПАВ (*г*)

родинамического факторов устойчивости дисперсных систем (см. рис. 2), что приводит к возникновению мостичной флокуляции и, как следствие потере агрегативной устойчивости.

Рисунок 4 иллюстрирует представленные выше результаты. Электронно-микроскопические исследования показали, что частицы β-сиалона, диспергированные в дистиллированной воде, объединены в плохо оформленные округлые агрегаты, с размерами в пределах 6—19 мкм. Модифицирование β-сиалона АПАВ приводит к усилению коагуляционных процессов и появлению агрегатов более плотно упакованных, хорошо очерченных, неправильной геометрической формы с размером 3—7 мкм. В растворе Н(ВМ)ПАВ межчастичные взаимодействия способствуют образованию рыхлых агрегатов, размером до 20 мкм, с более свободной упаковкой ультрадисперсных частиц. В результате модифицирования КПАВ агрегаты β-сиалона не наблюдаются. КПАВ способствует их пептизации, в результате чего β-сиалон равномерно распределен в исследуемом объеме дисперсионной среды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Результаты седиментационного анализа показали, что агрегативная и седиментационная устойчивость лиозолей β-сиалона обусловлена ионоактивностью ПАВ. В дистиллированной воде, в присутствии АПАВ, Н(НМ)ПАВ лиозоли неустойчивы. Использование КПАВ и Н(ВМ)ПАВ, напротив, вызывают увеличение агрегативной устойчивость лиозолей β-сиалона, обеспечивая стабилизацию кинетики накопления седиментационных осадков на уровне, близком к нулю, при одновременном уменьшении объема предельных осадков.

2. Показано, что устойчивость лиозолей β-сиалона, модифицированного Н(ВМ)ПАВ, обусловлена влиянием структурно-механического и гидродинамического факторов агрегативной устойчи-

вости дисперсных систем, в связи с чем при изменении концентрации ПАВ проявляются различия в характере влияния Н(ВМ)ПАВ на устойчивость лиозолей β-сиалона. При концентрациях выше ККМ Н(ВМ)ПАВ проявляет себя как стабилизатор лиозолей, при низких концентрациях — как флокулянт.

3. Исследование изменения коэффициента агрегации дало возможность установить наиболее эффективную концентрацию модифицирующего КПАВ, необходимую для реализации эффекта диспергирования агрегатов β-сиалона и получения агрегативно устойчивой дисперсной системы. Она определена в пределах 0,02—0,05% при наличии порошка в дисперсной системе ≤0,1%.

4. Методом микроэлектрофореза установлено, что модифицирование β-сиалона ПАВ приводит к резкому падению ζ-потенциала, причем перезарядка поверхности происходит при использовании КПАВ. Вероятно, большую роль в стабилизирующем действии КПАВ играет электростатический фактор агрегативной устойчивости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сумм Б.Д., Иванова Н.И.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 11. С. 995.

2. *Бучаченко А.Л.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 5. С. 419.

3. *E. Volnyanko, V. Smurugov, T. Chmykhova* // Journal of the Balcan Tribological Association, 1998. Vol.4. № 4. P. 232.

4. *Smurugov V., Savkin V., Chmykhova T., Delikatnaya I.* // Balttrib′99. International Conference Proceedings. Kaunas. 1999. P. 189.

5. *Охлопкова А.А., Виноградов А.В., Пинчук Л.С.* Пластики, наполненные ультрадисперсными неорганическими соединениями. Гомель: ИММС НАНБ, 1999, 162 с.

6. Справочник «Поверхностно-активные вещества» под ред. Абрамзона А.А. и Гаевого Г.М. Ленинград. Химия. Ленинградское отделение. 1979, 352 с.

7. *Баранова В.И., Бибик Е.Е., Кожевникова Н.М. и др.* Практикум по коллоидной химии. Москва. Высшая школа. 1983, 216 с.

8. *Акимова Н.А., Карвацкая Р.А., Рябошапка В.И.* // Коллоидный журнал. 1973. Т.25. № 6. С. 1139.

9. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Москва. Химия. 1982, 399 с.

10. *Долгоносов Б.М.* // Коллоидный журнал. 2001. Т. 63. №4. С. 459.

11. *Дегтяренко Т.Д., Макаров А.С., Третинник В.Ю., Завгородний В.А., Борук С.Д.* // Коллоидный журнал. 1993. Т. 55. №1. С. 53.

12. *Нечаев Е.А., Голованова Т.В.* // Коллоидный журнал. 1974. Т.36. №5. С. 894.

13. *Беркович М.Д., Абрамзон А.А.* // Коллоидный журнал. 1993. Т. 55. №5. С.11.